

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283712

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C09K 11/64
H01J 61/44

(21)Application number : 07-090715

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD
MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 17.04.1995

(72)Inventor : HISAMUNE TAKAYUKI
NABE MASAKAZU
KAWA YUJI
KIJIMA NAOTO

(54) THREE-WAVELENGTH-REGION-EMISSION FLUORESCENT LAMP

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorescent lamp having high color rendering properties and a high efficiency and reduced in aging with time.

CONSTITUTION: The three-wavelength-region-emission fluorescent lamp having a fluorescent film made of a luminescent composition comprising a bivalent europium and manganese-coactivated alkaline earth metal aluminate phosphor represented by the formula: $Ba_{1-x-y}Sr_xEu_yMg_{1-z}Mn_zAl_{10}O_{17}$ (wherein x, y and z are in the ranges: $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.075 \leq y \leq 0.4$, and $0.005 \leq z \leq 0.05$).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3475566

[Date of registration] 26.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] General formula Three-wave region luminescence form fluorescent lamp characterized by having the fluorescent screen which the divalent europium and the manganese which are expressed with $Ba_{1-x-y} Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z$ aluminum 10O17 (however, x, and y and z are numbers which fulfill $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.075 \leq y \leq 0.4$, and the conditions that become $0.005 \leq z \leq 0.05$, respectively) become from the luminescence constituent containing an activation alkaline earth aluminate fluorescent substance.

[Claim 2] Above x -- $0.1 \leq x \leq 0.15$ -- the time of being in the range -- Above y -- $0.2 \leq y \leq 0.4$ -- it is -- Above x -- $0.15 < x \leq 0.4$ -- the time of being in the range -- Above y -- $0.075 \leq y \leq 0.4$ -- the three-wave region luminescence form fluorescent lamp according to claim 1 characterized by being the number which fulfills conditions.

[Claim 3] Europium and manganese divalent [above-mentioned] are CuKalpha1 to activation alkaline earth aluminate fluorescent substance powder. Three-wave region luminescence form fluorescent lamp according to claim 1 or 2 characterized by not having the diffraction peak of Miller indices 110, and the independent peak in the location of the diffraction peak of Miller indices 008 in the powder X diffraction pattern obtained when incidence of the characteristic X ray is carried out.

[Claim 4] A three-wave region luminescence form fluorescent lamp given in any 1 term of claim 1 characterized by containing a trivalent europium activation yttrium oxide fluorescent substance in the above-mentioned luminescence constituent thru/or claim 3.

[Claim 5] A three-wave region luminescence form fluorescent lamp given in any 1 term of claim 1 to which a terbium and a cerium are characterized by containing an activation phosphoric acid lanthanum fluorescent substance into the above-mentioned luminescence constituent thru/or claim 4.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the three-wave region luminescence form fluorescent lamp equipped with the alkaline earth aluminate fluorescent substance which ******(ed) from divalent europium and divalent manganese as a fluorescent screen.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the field of the lamp for general lighting, a three-wave region luminescence form fluorescent lamp (on these specifications, a three-wave region luminescence form fluorescent lamp is only hereafter made to call it a "fluorescent lamp") is developed, and practical use is presented. The fluorescent substance used for this fluorescent lamp mixes the red and three sorts of green and blue fluorescent substances which have emission spectrum distribution of a narrow-band comparatively at a suitable rate. As for the fluorescent substance used for this fluorescent lamp, the oxidization yttrium of trivalent europium activation and the barium magnesium aluminate of the alkaline earth chloro phosphate or the divalent europium activation as a cerium and the phosphoric acid lanthanum of terbium activation, and a blue fluorescent substance as a green fluorescent substance are used as a red fluorescent substance, respectively.

[0003] This fluorescent lamp is excellent in the flux of light and both sides of color rendering properties, a general color rendering index (Ra) is 84, and the flux of light has realized 1470 lumens (1m) in floor line20 SSEX-N/18 which are the fluorescent lamp of for example, a straight pipe mold. Furthermore, the fluorescent lamp which realized more than Ra=87 came to be used by adding a bluish green color or a bluish green color, and a deep red fluorescent substance to the three above-mentioned sorts of fluorescent substances, and mixing four sorts or five sorts of fluorescent substances. Furthermore, the fluorescent lamp beyond Ra=87 came to be realized by mixing of three sorts of fluorescent substances by specifying the presentation and the luminescent color of a divalent europium activation alkaline earth chloro phosphate fluorescent substance which are a blue component as made clear to JP,5-302082,A.

[0004] On the other hand, about the fluorescent lamp which used the barium magnesium aluminate fluorescent substance of divalent europium activation as a blue component, what improved color rendering properties is put in practical use by ******(ing) divalent manganese to the barium magnesium aluminate fluorescent substance of divalent europium activation. Moreover, it is indicated by using for JP,56-86892,A the fluorescent substance expressed with $Ba_{1-x-y} Sr_x Mg_p Al_{1+p+q} / 2 q:Eu_{2+}$ (it is $0 < x \leq 0.1$, $0.01 \leq y \leq 0.4$, and $0.8 \leq p \leq 4.0$, $0.10 \leq q \leq 30$ here) that Ra=89 are realizable.

[0005] By the way, the fluorescent lamp which used the barium magnesium aluminate fluorescent substance of divalent europium activation as a blue component also has the problem that aging (color shift) of the luminescent color of the fluorescent lamp by degradation of a fluorescent substance is large, although the flux of light becomes high from the fluorescent lamp which used the divalent europium activation alkaline earth chloro phosphate fluorescent substance.

[0006] therefore, the mixing ratio with which the activation alkaline earth aluminate fluorescent substance was restricted for the europium activation oxidization yttrium (henceforth a "YOX red fluorescent substance"), the terbium, and the cerium to the europium activation alkaline earth aluminate fluorescent substance or the europium, and the manganese of a presentation which were restricted extremely with the activation phosphoric acid lanthanum (henceforth an "LAP green fluorescent substance") as an approach of solving this problem -- mixing and using it at a rate is indicated by JP,4-106187,A and JP,4-106188,A. However, implementation of a high color rendering and an efficient fluorescent lamp with few color shifts is desired further.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, this invention aims at offering a high color rendering and an efficient three-wave region luminescence form fluorescent lamp with little degradation.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The result of having examined many things about the fluorescent substance

presentations used and those combination in order to solve the above-mentioned purpose, While carrying out the specified quantity permutation of the one section of the barium of the barium magnesium aluminate fluorescent substance of divalent europium activation with strontium and carrying out the specified quantity permutation of the one section of magnesium with manganese The divalent europium and the manganese which set to 1:1:10 the ratio of the element of (Ba+Sr+Eu):(Mg+Mn):aluminum which constitutes a fluorescent substance an activation barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance furthermore, with a YOX red fluorescent substance and an LAP green fluorescent substance By using the luminescence constituent which it comes to mix by the limited predetermined ratio as a fluorescent screen, it resulted that it was possible to offer a high color rendering and an efficient fluorescent lamp with little degradation in header this invention.

[0009] That is, the three-wave region luminescence form fluorescent lamp of this invention is general formula $Ba1-x-y Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z$ aluminum 10O17 (however, x, and y and z are numbers which fulfill $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.075 \leq y \leq 0.4$, and the conditions that become $0.005 \leq z \leq 0.05$, respectively.). the following -- being the same -- it is characterized by having the fluorescent screen which the divalent europium and the manganese which are expressed become from the luminescence constituent containing an activation alkaline earth aluminate fluorescent substance.

[0010]

[Function] Hereafter, the fluorescent lamp of this invention is explained to a detail. An activation alkaline earth aluminate fluorescent substance the divalent europium and the manganese which are used for the fluorescent lamp of this invention Ba, It mixes at a rate of satisfying empirical formula $Ba1-x-y Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z$ aluminum 10O17 for each oxide of Sr, Mg, aluminum, Eu, and Mn, or the compound of these elements which may change to these oxides easily at an elevated temperature at stoichiometric. It is obtained by calcinating [in a reducing atmosphere] once or more over 40 hours from 2 at 1200-1700 degrees C.

[0011] Thus , when , as for the reason degradation of this fluorescent substance with time be control although a degradation property with an activation barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance with time be improve , the divalent europium and the manganese which be obtained permute the barium in a barium magnesium aluminate fluorescent substance parent in part with strontium , since the lattice constant c of fluorescent substance host crystal became short , consequently the location of the oxygen in a Ba-O layer be stable , it think .

[0012] Drawing 1 and drawing 2 the divalent europium and the manganese which are used as a blue luminescence fluorescent substance of the fluorescent lamp of this invention, respectively An activation barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance ($Ba0.7 Sr0.2 Eu0.1 Mg0.98Mn0.02$ aluminum 10O17), The divalent europium and the manganese which are used as a blue luminescence fluorescent substance of the conventional fluorescent lamp and about an activation barium magnesium aluminate fluorescent substance ($Ba0.9 Eu0.1 Mg0.98Mn0.02$ aluminum 10O17) It is CuKalpah1 to this. The powder X diffraction pattern obtained when carrying out incidence of the characteristic X ray is illustrated. In the case of an activation barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance (drawing 1), divalent europium and manganese do not have the maximal value independently in the location of Miller indices 008 with the diffraction peak of Miller indices 110. On the other hand, in the case of an activation barium magnesium aluminate fluorescent substance, divalent europium and manganese serve as a powder X diffraction pattern as shown in drawing 2 , and it has the maximal value independently for them in the location of Miller indices 008 with the diffraction peak of Miller indices 110. Here, when it did not have the maximal value independently and 2theta is made into t times for X diffraction reinforcement whenever [1 and angle-of-diffraction], it means that primary differential value dl/dt does not have a negative value between the diffraction peak of Miller indices 008, and the diffraction peak of Miller indices 110.

[0013] The curves a and b of drawing 3 the divalent europium and the manganese which are used as a blue luminescence fluorescent substance of the fluorescent lamp of this invention, respectively Moreover, an activation barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance, And it is what illustrates an emission spectrum when the divalent europium and the manganese which are used as a blue luminescence fluorescent substance of the conventional fluorescent lamp excite an activation barium magnesium aluminate fluorescent substance by 253.7nm ultraviolet rays. By permuting some barium of the conventional barium magnesium aluminate fluorescent substance with strontium so that the comparison of the curves a and b of drawing 3 may show (The curve a of drawing 3) the peak location of luminescence which originates in europium compared with the conventional barium magnesium aluminate fluorescent substance (the curve b of drawing 3) -- a long wave -- it moves to a merit side.

[0014] Furthermore, manganese is permuted by the location of magnesium in part, and is ***** (ed), and when this, a YOX red fluorescent substance, and an LAP green fluorescent substance are mixed by the predetermined quantitative ratio and it is used as a luminescence constituent of a fluorescent lamp, it becomes possible to offer a high color rendering and an efficient fluorescent lamp with little degradation. In addition, the divalent europium and the manganese which are the blue luminescence component of the luminescence constituent for fluorescent lamps of this invention are set to an activation barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance ($Ba1-x-y Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z$ aluminum 10O17). When x is in the range of $0.1 \leq x \leq 0.15$, y $0.2 \leq y \leq 0.4$ When the becoming conditions are

fulfilled and x is in the range of $0.15 < x \leq 0.4$, When the thing of a presentation which fulfills the conditions used as $0.075 \leq y \leq 0.4$ is used, there are few falls of the luminescence reinforcement of a fluorescent lamp with time, and a fluorescent lamp with little degradation with time is obtained.

[0015] In addition, when the depressor effect of the same degradation with time as the case where strontium permutes barium increases the addition of the europium which is an activator, it is obtained, and increasing the quantity of expensive europium also has the problem that not a best policy but degradation by baking at the time of fluorescent lamp manufacture if the addition of europium is increased again becomes large. Therefore, when comparing the property of the fluorescent lamp of this invention with the conventional fluorescent lamp, the lamps which used the blue fluorescent substance of the same europium concentration should compare.

[0016]

[Example]

(Example 1)

[0017]

[Table 1]

BaCO_3 0.7 mol SrCO_3 0.2 mol Eu_2O_3 0.05 mol 3MgCO(s)_3 and $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 0.245 mol MnO_2 0.02 mol aluminum O_3 (gamma type) 5.0 mol AlF_3 0.010 mol [0018] The above-mentioned raw material was mixed, crucible was filled up, the lump of a graphite was further picked up on the raw material, and it calcinated over 24 hours including rising-and-falling-temperature time amount at 1450 degrees C of maximum temperatures in the nitrogen hydrogen ambient atmosphere which covered and contained the steam.

[0019] Subsequently, distribution, washing, desiccation, and processing of a screen are performed for baking powder (the divalent europium of $\text{Ba}_0.7\text{Sr}_0.2\text{Eu}_0.1\text{OMg}_0.98\text{Mn}_0.02\text{Al}_2\text{O}_1\text{O}_7$ and a manganese activation blue luminescence barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance were obtained.). In addition, AlF_3 It is the flux often used for manufacture of a fluorescent substance. The emission spectrum of this fluorescent substance is shown in drawing 3 a. The luminescent color when exciting by the 253.7nm ultraviolet rays of this fluorescent substance was $x=0.141$ and $y=0.159$.

[0020] 28.0 % of the weight of fluorescent substances obtained as mentioned above, 35.2% of the weight of the YOX red fluorescent substance, and 36.8% of the weight of the LAP green fluorescent substance were fully mixed with the lacquer of a nitrocellulose to butyl acetate, the fluorescent substance slurry was produced, it applied to the glass tube, and the fluorescent lamp (FCL64T6) of color temperature 5000K was manufactured by the usual approach after desiccation.

[0021] Moreover, while mixing at a rate used as each empirical formula having shown the above-mentioned raw material in Table 1 and obtaining divalent europium and a manganese activation blue luminescence barium strontium magnesium aluminate fluorescent substance, the fluorescent lamp of examples 2-4 was obtained like the above-mentioned example 1 except using the luminescence constituent which mixed each color fluorescent substance of the rate shown in Table 1. Thus, the flux of light was 100 in the relative value which set the fluorescent lamp of the example 1 of the following comparison to 100, and the initial property of the obtained fluorescent lamp was average color-rendering-properties characteristic $\text{Ra}=87.8$.

[0022] (Example 1 of a comparison) Apart from this, it is SrCO_3 [given in an example 1]. While mixing the raw material of an except at a rate used as the empirical formula of a publication for the example of a comparison of Table 1 and obtaining divalent europium and a manganese activation blue luminescence barium magnesium aluminate fluorescent substance, the fluorescent lamp of the example 1 of a comparison was obtained like the above-mentioned example 1 except using the luminescence constituent which mixed each color fluorescent substance of the rate shown in the example 1 of a comparison of Table 1. Thus, about the fluorescent lamp of the acquired examples 1-4 and the example 1 of a comparison, the result of having measured the luminescent chromaticity point (x, y value), the initial flux of light (relative value), and an average color rendering characteristic (Ra) is shown in Table 1 with the empirical formula of a blue luminescence fluorescent substance, and the mixing ratio of each fluorescent substance.

[0023]

[Table 2]

表 1

	青色蛍光体			混合比(重量%)			光束 (相对值)	平均演色 評価数 (Ra)		
	組成	発光色度点		青色 蛍光体	YOX	LAP				
		X	y							
実施例1	$Ba_{0.7}Sr_{0.2}Eu_{0.1}Mg_{0.98}Mn_{0.02}Al_{10}O_{17}$	0.141	0.159	28.0	35.2	36.8	100	87.8		
実施例2	$Ba_{0.8}Sr_{0.3}Eu_{0.1}Mg_{0.98}Mn_{0.02}Al_{10}O_{17}$	0.142	0.169	28.6	35.7	35.7	100	88.8		
実施例3	$Ba_{0.8}Sr_{0.1}Eu_{0.1}Mg_{0.98}Mn_{0.02}Al_{10}O_{17}$	0.143	0.158	27.8	35.0	37.2	100	87.4		
実施例4	$Ba_{0.6}Sr_{0.3}Eu_{0.1}Mg_{0.988}Mn_{0.012}Al_{10}O_{17}$	0.142	0.186	26.4	34.1	39.5	101	87.8		
比較例1	$Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.98}Mn_{0.02}Al_{10}O_{17}$	0.143	0.155	27.9	34.7	37.4	100	86.9		

[0024] As for the fluorescent lamp (examples 1-5) of this invention, as compared with the fluorescent lamp of the example 1 of a comparison which used the blue fluorescent substance of the same europium concentration, the flux of light was the same, and an average color-rendering-properties characteristic's was improving, and color rendering properties have been improved more so that the result of a publication may show Table 1. Moreover, the degree of an improvement of degradation with the passage of time under fluorescent lamp lighting of the blue fluorescent substance which used the fluorescent lamp of examples 1-4 especially for the examples 1, 2, and 4 although it was checked that degradation with the passage of time is also improved was size a little compared with the thing of an example 3.

[0025] (An example 5, example 2 of a comparison) The blue fluorescent substance shown in Table 2 was used, and the three-wave region luminescence form fluorescent lamp of color temperature 5000K of FCL64T6 was produced by the same approach as an example 1. Thus, about the fluorescent lamp of the acquired example 5 and the example 2 of a comparison, the result of having measured the luminescent chromaticity point (x, y value), the initial flux of light (relative value), and an average color rendering characteristic (Ra) is shown in Table 1 with the empirical formula of a blue luminescence fluorescent substance, and the mixing ratio of each fluorescent substance.

[0026]

[Table 3]

表 2

	青色蛍光体			混合比(重量%)			光束 (相对值)	平均演色 評価数 (Ra)		
	組成	発光色度点		青色 蛍光体	YOX	LAP				
		X	y							
実施例5	$Ba_{0.7}Sr_{0.1}Eu_{0.2}Mg_{0.988}Mn_{0.014}Al_{10}O_{17}$	0.142	0.169	28.0	35.9	36.1	100	89.1		
比較例2	$Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{0.986}Mn_{0.014}Al_{10}O_{17}$	0.143	0.167	28.1	35.6	36.3	100	88.7		

[0027] As compared with the fluorescent lamp of the example 2 of a comparison which used the blue fluorescent substance of the europium concentration with the same fluorescent lamp of this invention of an example 5, the flux of light was the same, and its average color-rendering-properties characteristic was improving, and color rendering properties have been improved more so that the result of a publication may show Table 2. In addition, compared with the fluorescent lamp of the example 2 of a comparison, as for the fluorescent lamp of an example 5, it was checked that degradation with the passage of time is also improved. Moreover, the example 3 was excelled in the field of degradation with the passage of time a little.

[0028] (An example 6, example 3 of a comparison) The blue fluorescent substance shown in Table 3 was used, and the three-wave region luminescence form fluorescent lamp of color temperature 5000K of FCL64T6 was produced by the same approach as an example 1. Thus, about the fluorescent lamp of the acquired example 6 and the example 3 of a comparison, the result of having measured the luminescent chromaticity point (x, y value), the initial flux of light (relative value), and an average color rendering characteristic (Ra) is shown in Table 1 with the empirical formula of a blue luminescence fluorescent substance, and the mixing ratio of each fluorescent substance.

[0029]

[Table 4]

表 2

	青色蛍光体			混合比(重量%)			光束 (相対値)	平均演色 評価数 (Ra)		
	組成	発光色度点		青色 蛍光体	YOX	LAP				
		X	Y							
実施例 6	$Ba_{0.65} Sr_{0.2} Eu_{0.15} Mg_{0.08} Mn_{0.02} Al_{10} O_{17}$	0.142	0.186	29.1	38.8	34.1	100	89.2		
比較例 3	$Ba_{0.85} Eu_{0.15} Mg_{0.08} Mn_{0.02} Al_{10} O_{17}$	0.142	0.173	28.2	38.1	34.1	100	88.1		

[0030] As compared with the fluorescent lamp of the example 3 of a comparison which used the blue fluorescent substance of the europium concentration with the same fluorescent lamp of this invention of an example 6, the flux of light was the same, and its average color-rendering-properties characteristic was improving, and color rendering properties have been improved more so that the result of a publication may show Table 3. In addition, compared with the fluorescent lamp of the example 3 of a comparison, as for the fluorescent lamp of an example 6, it was checked that degradation with the passage of time is also improved. Moreover, it excelled a little in respect of [example / 3] degradation with the passage of time.

[0031]

[Effect of the Invention] According to this invention, a high color rendering and a fluorescent lamp with little degradation with the passage of time can be offered efficient.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-283712

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 9 K 11/64
H 0 1 J 61/44

識別記号 CPM
府内整理番号 9280-4H

F I
C 0 9 K 11/64
H 0 1 J 61/44

技術表示箇所
CPM
N

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全7頁)

(21)出願番号

特願平7-90715

(22)出願日

平成7年(1995)4月17日

(71)出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社
東京都港区芝公園一丁目8番12号

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 久宗 孝之

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ
トニクス株式会社小田原工場内

(72)発明者 那部 正和

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプ
トニクス株式会社小田原工場内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 3波長域発光形蛍光ランプ

(57)【要約】

【構成】 一般式 $Ba_{1-x-y} Sr_x Eu_y Mg_{1-z}$
 $Mn_z Al_{10}O_{17}$

(但し、x、y及びzはそれぞれ0.1 ≤ x ≤ 0.4、
0.075 ≤ y ≤ 0.4及び0.005 ≤ z ≤ 0.05
なる条件を満たす数である)で表される、2価のユーロ
ピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩
光体を含む発光組成物からなる蛍光膜を有することを特
徴とする3波長域発光形蛍光ランプ。

【効果】 本発明によれば、高演色、高効率で、かつ経
時劣化の少ない蛍光ランプを提供することが出来る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $Ba_{1-x-y} Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z Al_{10}O_{17}$ (但し、 x 、 y 及び z はそれぞれ $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.075 \leq y \leq 0.4$ 及び $0.005 \leq z \leq 0.05$ なる条件を満たす数である) で表される、2価のユーロピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体を含む発光組成物からなる蛍光膜を有することを特徴とする3波長域発光形蛍光ランプ。

【請求項2】上記 x が $0.1 \leq x \leq 0.15$ なる範囲にあるとき、上記 y が $0.2 \leq y \leq 0.4$ であり、上記 x が $0.15 < x \leq 0.4$ なる範囲にあるとき、上記 y が $0.075 \leq y \leq 0.4$ なる条件を満たす数であることを特徴とする請求項1記載の3波長域発光形蛍光ランプ。

【請求項3】上記2価のユーロピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体粉末に $CuK\alpha_1$ 特性X線を入射した際に得られる粉末X線回折パターンにおける、ミラー指数008の回折ピークの位置にミラー指数110の回折ピークと独立したピークを有さないことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の3波長域発光形蛍光ランプ。

【請求項4】上記発光組成物中に3価のユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体が含まれることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の3波長域発光形蛍光ランプ。

【請求項5】上記発光組成物中にテルビウム及びセリウム共付活磷酸ランタン蛍光体が含まれることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の3波長域発光形蛍光ランプ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は2価のユーロピウム及び2価のマンガンで共付活したアルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体を蛍光膜として備えた3波長域発光形蛍光ランプに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、一般照明用ランプの分野で、3波長域発光形蛍光ランプ(以下、本明細書では3波長域発光形蛍光ランプを単に、「蛍光ランプ」と言うことにする)が開発され、実用に供されている。この蛍光ランプに使用される蛍光体は、比較的狭帯域の発光スペクトル分布を有する赤色、緑色、青色の3種の蛍光体を適當な割合で混合したものである。この蛍光ランプに使用される蛍光体は、赤色蛍光体として3価のユーロピウム付活の酸化イットリウム、緑色蛍光体としてセリウム及びテルビウム付活の磷酸ランタン、青色蛍光体としてアルカリ土類クロロ磷酸塩あるいは、2価のユーロピウム付活のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩がそれぞれ使用されている。

【0003】この蛍光ランプは、光束、演色性の両面で優れており、平均演色評価数(R_a)が84で、光束は例えば、直管型の蛍光ランプである、FL20SSEX-N/18では1470ルーメン(1m)を実現している。更に上記3種の蛍光体に、青緑色、あるいは青緑色と深赤色蛍光体を加え、4種あるいは5種の蛍光体を混合することにより、 $R_a = 87$ 以上を実現した蛍光ランプが実用されるようになった。更には特開平5-302082号公報に明らかにされているように、青色成分である2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体の組成及び発光色を特定することにより、3種のみの蛍光体の混合により $R_a = 87$ 以上の蛍光ランプが実現されるようになった。

【0004】一方、青色成分として2価のユーロピウム付活のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体を使用した蛍光ランプに関しては、2価のユーロピウム付活のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体に2価のマンガンを共付活することによって演色性を向上したものが実用化されている。また、特開昭56-86892号公報には、 $Ba_{1-x-y} Sr_x Mg_y Al_{1-p+q/2} : Eu^{2+}$ (ここで $0 < x \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.8 \leq p \leq 4$ 、 $0.10 \leq q \leq 30$)で表される蛍光体を用いることにより、 $R_a = 89$ を実現できることが開示されている。

【0005】ところで、青色成分として2価のユーロピウム付活のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体を使用した蛍光ランプは、2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体を用いた蛍光ランプより光束が高くなるが、蛍光体の劣化による蛍光ランプの発光色の経時変化(カラーシフト)が大きいという問題もある。

【0006】そのためこの問題を解決する方法として、極めて限られた組成のユーロピウム付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体あるいはユーロピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体をユーロピウム付活酸化イットリウム(以下、「YO_x赤色蛍光体」という)及びテルビウム及びセリウム共付活磷酸ランタン(以下、「LAP緑色蛍光体」という)と共に限られた混合比率で混合して使用することが、特開平4-106187号公報や特開平4-106188号公報に開示されている。しかしながら、より一層高演色、高効率でかつカラーシフトの少ない蛍光ランプの実現が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、高演色、高効率でかつ劣化の少ない3波長域発光形蛍光ランプを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を解決するため、用いられる蛍光体組成およびそれらの組み合わせに

ついて種々検討した結果、2価のユーロピウム付活のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体のバリウムの1部をストロンチウムによって所定量置換し、かつ、マグネシウムの1部をマンガンによって所定量置換すると共に、更に蛍光体を構成する (Ba + Sr + Eu) : (Mg + Mn) : A1 の元素の比を 1 : 1 : 1.0 とした2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体を YOX 赤色蛍光体及び LAP 緑色蛍光体と共に限られた所定の比率で混合してなる発光組成物を蛍光膜として使用することにより、高演色、高効率でかつ劣化の少ない蛍光ランプを提供することが可能であることを見出し本発明に至った。

【0009】即ち本発明の3波長域発光形蛍光ランプは、一般式 $Ba_{1-x-y} Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z A_{110}O_{17}$ (但し、x、y及びzはそれぞれ 0.1 ≤ x ≤ 0.4、0.075 ≤ y ≤ 0.4 及び 0.005 ≤ z ≤ 0.05 なる条件を満たす数である。以下、同様である) で表される、2価のユーロピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体を含む発光組成物からなる蛍光膜を有することを特徴とする。

【0010】

【作用】以下、本発明の蛍光ランプについて詳細に説明する。本発明の蛍光ランプに使用される2価のユーロピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体は Ba、Sr、Mg、A1、Eu 及び Mn の各酸化物又は高温で容易にこれらの酸化物に変わり得るこれらの元素の化合物を化学量論的に組成式 $Ba_{1-x-y} Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z A_{110}O_{17}$ を満足する割合で混合し、還元性雰囲気中で 1200~1700°C で 2 から 40 時間かけて 1 回以上焼成することによって得られる。

【0011】このようにして得られた2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体は経時的な劣化特性が改善されるが、この蛍光体の経時的な劣化が抑制される理由は、バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体母体中のバリウムをストロンチウムで一部置換することにより、蛍光体母体結晶の格子定数 c が短くなり、その結果、Ba-O 層内の酸素の位置が安定化したためと考えられる。

【0012】図1及び図2はそれぞれ、本発明の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用される2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体 ($Ba_{0.7} Sr_{0.2} Eu_{0.1} Mg_{0.98} Mn_{0.02} A_{110}O_{17}$)、及び従来の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用される2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体 ($Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg_{0.98} Mn_{0.02} A_{110}O_{17}$) について、これに $CuK\alpha_1$ の特性 X 線を入射させた際に得られる粉末 X 線回折パターンを例示したものであり、2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体

(図1) の場合、ミラー指数 008 の位置にミラー指数 110 の回折ピークと独立して極大値を持たない。一方、2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体の場合は図2に示すような粉末 X 線回折パターンとなり、ミラー指数 008 の位置にミラー指数 110 の回折ピークと独立して極大値を持つ。ここで、独立して極大値を持たないとは、X 線回折強度を 1、回折角度 2θ を 0 度とした場合に、一次微分値 $dI/d\theta$ がミラー指数 008 の回折ピークとミラー指数 110 の回折ピークの間において、負の値を持たないことを意味する。

【0013】また、図3の曲線 a 及び b はそれぞれ、本発明の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用される2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体、及び従来の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用される2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体を 253.7 nm の紫外線で励起した時の発光スペクトルを例示するものであり、図3の曲線 a 及び b の比較からわかるように、従来のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体のバリウムの一部をストロンチウムで置換することによって (図3の曲線 a)、従来のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体 (図3の曲線 b) に比べてユーロピウムに起因する発光のピーク位置が、長波長側に移動する。

【0014】更にマンガンをマグネシウムの位置に一部置換して共付活し、これと YOX 赤色蛍光体と LAP 緑色蛍光体とを所定の量比で混合して蛍光ランプの発光組成物として使用した場合、高演色、高効率で、かつ劣化の少ない蛍光ランプを提供することが可能となる。なお、本発明の蛍光ランプ用発光組成物の青色発光成分である2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体 ($Ba_{1-x-y} Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z A_{110}O_{17}$) において、x が 0.1 ≤ x ≤ 0.15 の範囲にある場合は y が 0.2 ≤ y ≤ 0.4 なる条件を満たし、x が 0.15 < x ≤ 0.4 の範囲にあるとき、0.075 ≤ y ≤ 0.4 となる条件を満たす組成のものを用いた場合、蛍光ランプの経時的な発光強度の低下が少なく、経時的劣化の少ない蛍光ランプが得られる。

【0015】なお、バリウムをストロンチウムで置換した場合と同様の経時的劣化の抑制効果は、付活剤であるユーロピウムの添加量を増すことによっても得られるが、高価なユーロピウムを增量することは得策でなく、また、ユーロピウムの添加量を増すと蛍光ランプ製造時のベーリングによる劣化が大きくなるという問題もある。従って、本発明の蛍光ランプの特性を従来の蛍光ランプと比較する場合には、同じユーロピウム濃度の青色蛍光体を使用したランプ同士で比較すべきである。

【実施例】
(実施例1)

BaCO ₃	0.7	mol
SrCO ₃	0.2	mol
Eu ₂ O ₃	0.05	mol
3MgCO ₃ · Mg(OH) ₂	0.245	mol
MnO ₂	0.02	mol
Al ₂ O ₃ (ガンマタイプ)	5.0	mol
AlF ₃	0.010	mol

【0018】上記原料を混合し、坩堝に充填し、更に黒鉛の塊を原料の上に乗せ、蓋をして水蒸気を含んだ窒素水素霧囲気中で最高温度1450°Cで昇降温時間を含めて24時間掛けて焼成した。

【0019】次いで、焼成粉を分散、洗浄、乾燥、篩の処理を行い (Ba_{0.7} Sr_{0.2} Eu_{0.1} OMg_{0.98} Mn_{0.02} Al₁₀O₁₇) の2価のユーロピウム及びマンガン付活青色発光バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニ酸塩蛍光体を得た。なお、AlF₃ は蛍光体の製造にしばしば用いられるフラックスである。この蛍光体の発光スペクトルを図3aに示す。この蛍光体の253.7 nmの紫外線で励起したときの発光色はx=0.141、y=0.159であった。

【0020】上述のようにして得られた蛍光体28.0重量%と、35.2重量%のYOX赤色蛍光体と、36.8重量%のLAP緑色蛍光体とを酢酸ブチルにニトロセルロースのラッカーと共に充分に混合して蛍光体スラリーを作製し、ガラス管に塗布して乾燥後、通常の方法で色温度5000Kの蛍光ランプ (FCL64T6) を製造した。

【0021】また、上記原料を表1に示した各組成式となる割合で混合して2価のユーロピウム及びマンガン付※

*【0017】
*【表1】

10※活青色発光バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニ酸塩蛍光体を得ると共に、表1に示した割合の各色蛍光体を混合した発光組成物を用いる以外は上記実施例1と同様にして実施例2~4の蛍光ランプを得た。このようにして得られた蛍光ランプの初期特性は、光束が下記比較例1の蛍光ランプを100とした相対値で100であり、平均演色性指数Ra=87.8であった。

【0022】(比較例1) これとは別に実施例1に記載のSrCO₃ 以外の原料を表1の比較例に記載の組成式となる割合で混合して2価のユーロピウム及びマンガン付活青色発光バリウムマグネシウムアルミニ酸塩蛍光体を得ると共に、表1の比較例1に示した割合の各色蛍光体を混合した発光組成物を用いる以外は上記実施例1と同様にして比較例1の蛍光ランプを得た。このようにして得られた実施例1~4及び比較例1の蛍光ランプについて、その発光色度点(x, y値)、初期光束(相対値)及び平均演色指数(Ra)を測定した結果を青色発光蛍光体の組成式、各蛍光体の混合比と共に表1に示す。

20【0023】
【0024】表1に記載の結果からわかるように、本発明の蛍光ランプ(実施例1~5)は、同じユーロピウム濃度の青色蛍光体を使用した、比較例1の蛍光ランプと比較して、光束は同じでかつ平均演色性指数が向上しており、演色性がより改善された。また、実施例1~4の蛍光ランプは経時劣化も改善されていることが確認されたが、特に実施例1、2及び4に使用した青色蛍光体の★50

30【表2】

表 1

組成	青色蛍光体		混合比(重量%)			光束 (相対値)	平均演色 指数 (Ra)		
	発光色度点		青色 蛍光体	YOX	LAP				
	x	y							
実施例1	Ba _{0.7} Sr _{0.2} Eu _{0.1} Mg _{0.98} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.141	0.159	28.0	35.2	38.8	100	87.8	
実施例2	Ba _{0.8} Sr _{0.3} Eu _{0.1} Mg _{0.98} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.142	0.169	28.6	35.7	35.7	100	88.8	
実施例3	Ba _{0.8} Sr _{0.1} Eu _{0.1} Mg _{0.98} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.143	0.158	27.8	35.0	37.2	100	87.4	
実施例4	Ba _{0.8} Sr _{0.3} Eu _{0.1} Mg _{0.988} Mn _{0.012} Al ₁₀ O ₁₇	0.142	0.136	26.4	34.1	39.5	101	87.8	
比較例1	Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg _{0.98} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.143	0.155	27.9	34.7	37.4	100	88.9	

★蛍光ランプ点灯中の経時劣化の改善の度合いは実施例3のものに比べ若干大であった。

【0025】(実施例5、比較例2) 表2に示す青色蛍光体を使用し、実施例1と同様の方法でFCL64T6の色温度5000Kの3波長域発光形蛍光ランプを作製した。このようにして得られた実施例5及び比較例2の蛍光ランプについて、その発光色度点(x, y値)、初

期光束（相対値）及び平均演色指数（R_a）を測定した
結果を青色発光蛍光体の組成式、各蛍光体の混合比と共に
に表1に示す。

表 2

組成	青色蛍光体			混合比（重量%）			光束 (相対値)	平均演色 評価数 (R _a)		
	発光色度点		青色 蛍光体	YOX	LAP					
	x	y								
実施例5	Ba _{0.7} Sr _{0.1} Eu _{0.2} Mg _{0.086} Mn _{0.014} Al ₁₀ O ₁₇	0.142	0.169	28.0	35.9	36.1	100	88.1		
比較例2	Ba _{0.8} Eu _{0.2} Mg _{0.086} Mn _{0.014} Al ₁₀ O ₁₇	0.143	0.167	28.1	35.6	36.3	100	88.7		

【0027】表2に記載の結果からわかるように、実施例5の本発明の蛍光ランプは、同じユーロピウム濃度の青色蛍光体を使用した、比較例2の蛍光ランプと比較して、光束は同じでかつ平均演色性指数が向上しており、演色性がより改善された。尚、実施例5の蛍光ランプは比較例2の蛍光ランプに比べて経時劣化も改善されていることが確認された。また、経時劣化の面で実施例3よりも若干優れていた。

【0028】(実施例6、比較例3)表3に示す青色蛍光※
表 2

組成	青色蛍光体			混合比（重量%）			光束 (相対値)	平均演色 評価数 (R _a)		
	発光色度点		青色 蛍光体	YOX	LAP					
	x	y								
実施例6	Ba _{0.65} Sr _{0.2} Eu _{0.15} Mg _{0.08} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.142	0.186	29.1	36.8	34.1	100	89.2		
比較例3	Ba _{0.65} Eu _{0.15} Mg _{0.08} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.142	0.179	28.2	36.1	34.1	100	88.1		

【0030】表3に記載の結果からわかるように、実施例6の本発明の蛍光ランプは、同じユーロピウム濃度の青色蛍光体を使用した、比較例3の蛍光ランプと比較して、光束は同じでかつ平均演色性指数が向上しており、演色性がより改善された。尚、実施例6の蛍光ランプは比較例3の蛍光ランプに比べて経時劣化も改善されていることが確認された。また、経時劣化の点で実施例3よりも若干優れていた。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、高演色、高効率で、かつ経時劣化の少ない蛍光ランプを提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の蛍光ランプに使用する2価のユーロピウム

※光体を使用し、実施例1と同様の方法でFCL64T6の色温度5000Kの3波長域発光形蛍光ランプを作製した。このようにして得られた実施例6及び比較例3の蛍光ランプについて、その発光色度点(x、y値)、初期光束(相対値)及び平均演色指数(R_a)を測定した結果を青色発光蛍光体の組成式、各蛍光体の混合比と共に表1に示す。

20 【0029】

【表4】

表 2

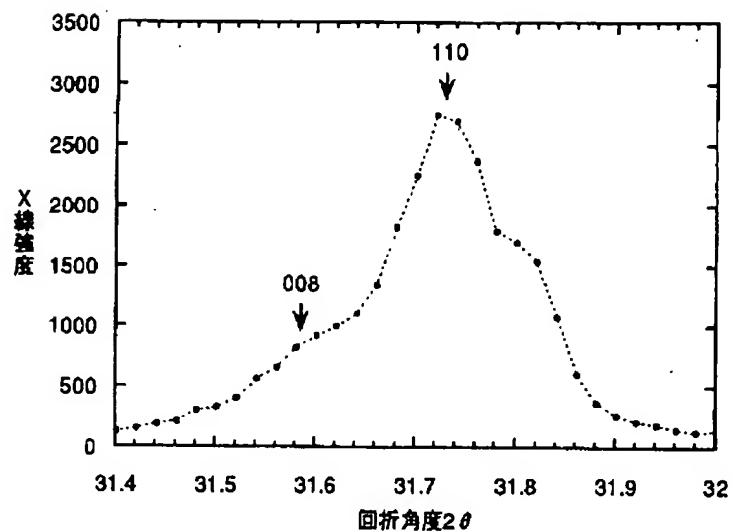
★ウム及びマンガン付活青色発光バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体の粉末X線回折パターンを例示する図である。

【図2】従来の蛍光ランプに使用する2価のユーロピウム及びマンガン付活青色発光バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体の粉末X線回折パターンを例示する図である。

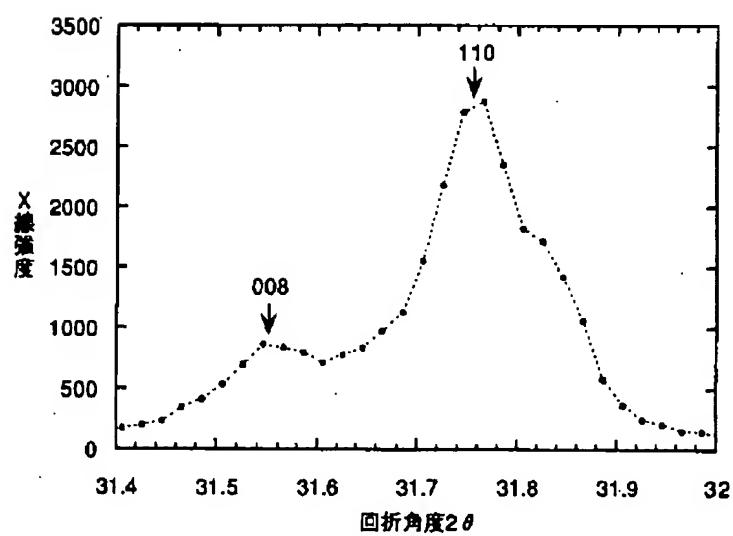
【図3】本発明の蛍光ランプに使用する2価のユーロピウム及びマンガン付活青色発光バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体及び従来の蛍光ランプ

40 に使用する2価のユーロピウム及びマンガン付活青色発光バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体を253.7nmの紫外線で励起したときの発光スペクトルを例示する図である。

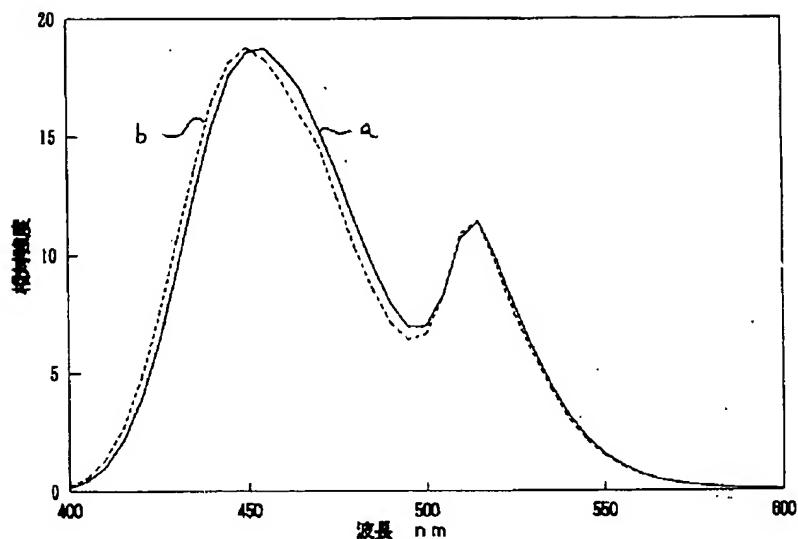
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 川 裕司
神奈川県小田原市成田1060番地 化成オブ
トニクス株式会社小田原工場内

(72)発明者 木島 直人
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内